

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-039733

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C03C 8/02
C03C 8/04
C03C 8/16
F02P 13/00
F23Q 3/00
H01T 13/38
H01T 21/02

(21)Application number : 2000-104938

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 06.04.2000

(72)Inventor : SUZUKI HIROBUMI
MORITA YOSHIKI
NAKAMURA TOSHIYA

(30)Priority

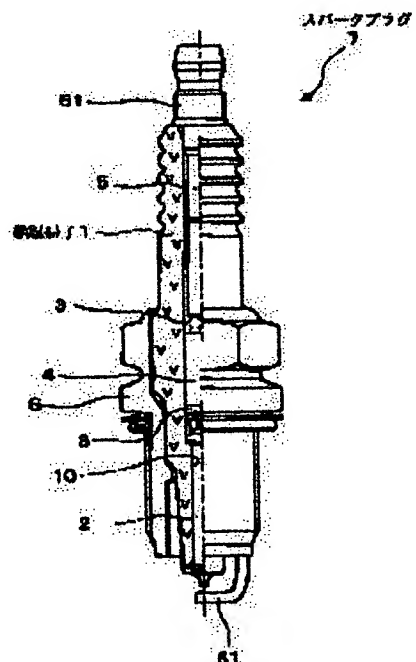
Priority number : 11143638 Priority date : 24.05.1999 Priority country : JP

(54) LEAD-FREE GLAZE AND SPARK PLUG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lead-free glaze which can be baked at a low temperature and to provide a spark plug and its production method using this glaze.

SOLUTION: The lead-free glaze is used to apply a ceramic material. The lead-free glaze contains 16 to 49 wt.% of SiO₂, 15 to 35 wt.% of B₂O₃, 0 to 10 wt.% of Al₂O₃ and 0 to 10 wt.% of ZnO. The spark plug 7 is produced by applying and baking the lead-free glaze on the surface of an insulator 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-39733

(P2001-39733A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコート* (参考)
C 0 3 C 8/02		C 0 3 C 8/02	
			8/04
			8/16
F 0 2 P 13/00	3 0 1	F 0 2 P 13/00	3 0 1 J
F 2 3 Q 3/00	6 1 5	F 2 3 Q 3/00	6 1 5 C

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-104938 (P2000-104938)

(22) 出願日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

(31) 優先権主張番号 特願平11-143638

(32) 優先日 平成11年5月24日 (1999.5.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 鈴木 博文

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 森田 芳樹

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 中村 俊哉

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰

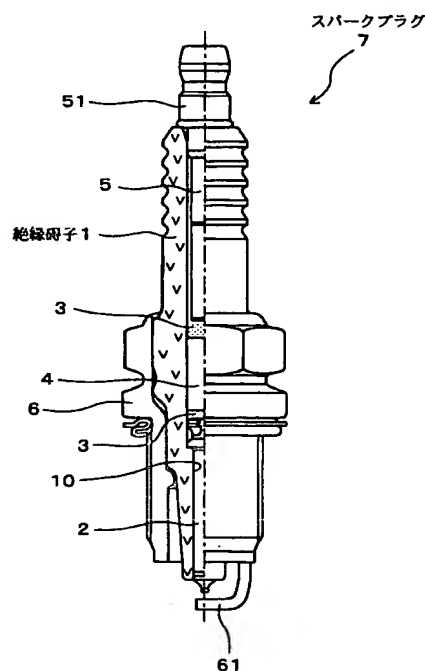
(54) 【発明の名称】 無鉛釉薬及びスパークプラグ

(57) 【要約】

【課題】 低温での焼付けが可能な無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬である。無鉛釉薬は、16~49% (重量%) を意味する。以下、同様。) の SiO_2 と、15~35% の B_2O_3 と、0~10% の Al_2O_3 と、0~10% の ZnO とを含有している。無鉛釉薬を絶縁碍子表面に塗布し焼付けてなるスパークプラグがある。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%（重量%を意味する。以下、同様。）の SiO_2 と、15～35%の B_2O_3 と、0～10%の Al_2O_3 と、0～10%の ZnO とを含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項2】 請求項1において、上記無鉛釉薬は、さらに、 CaO 、 BaO 、及び MgO のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項3】 請求項1または2において、上記無鉛釉薬は、さらに、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、及び FeO のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、2～30%の BaO を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～10%の ZrO_2 を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～25%の Bi_2O_3 を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、 SiO_2 :35～49%、 B_2O_3 :20～35%、 Al_2O_3 :2～10%、 ZnO :0～10%、 BaO :2～25%、 ZrO_2 :1～10%、 Bi_2O_3 :1～15%、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上:0～10%の成分を含むことを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁端子表面に塗布し焼付けてなることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁端子の表面に塗布し、900℃以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁端子の表面に塗布し、絶縁端子の穴部内に部品を挿入し、これらを加熱して上記無鉛釉薬の焼付けと上記部品の封着とを同時に行うことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項12】 請求項11において、上記絶縁端子の加熱温度は900℃以下であることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】例えば、釉薬でコーティングされた絶縁端子としては、スパークプラグの絶縁端子がある。この釉薬は、絶縁端子にコーティングし、絶縁端子の穴部内への部品の封着と同時に焼き付けられている。この絶縁端子の穴部内への部品の封着条件については、ステムの酸化防止のため、900℃以下に抑えることが必要である。

【0003】近年、環境対策のため、鉛を含まない無鉛釉薬が望まれている。しかし、無鉛釉薬は、絶縁端子への焼付けを900℃以下の低温で行うことが困難である。したがって、絶縁端子の穴部内への部品の封着と同時に焼付けができなくなる。

【0004】

【解決しようとする課題】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、低温での焼付けが可能な無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%の SiO_2 と、15～35%の B_2O_3 と、0～10%の Al_2O_3 と、0～10%の ZnO とを含有していることを特徴とする無鉛釉薬である。

【0006】本発明の無鉛釉薬は、上記組成からなるため、900℃以下の低温でも絶縁端子に焼付けることができる。また、無鉛釉薬は、鉛を含まないため、環境保護に適している。また、本発明の無鉛釉薬は900℃以下の低温で焼付けることができるため、セラミック材料がスパークプラグの絶縁端子である場合に、絶縁端子の穴部内に挿着されるステムの酸化を防止できる。このため、コーティングした釉薬の焼付けと、絶縁端子の穴部内への部品の封着とを同時に行うことができる。

【0007】次に本発明の無鉛釉薬の組成について説明する。 SiO_2 及び B_2O_3 は、主としてホウケイ酸ガラスの成分である。 SiO_2 と B_2O_3 とは、 SiO_2 が多い程、釉薬の融点が高くなる傾向にあり、 $\text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ は50～70%であることが好ましい。50%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下しガラス成分が水に溶出し変質するおそれがあり、70%を超える場合には融点が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0008】 SiO_2 の含有量は、16～49%である。16%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。49%を超える場合には、釉薬の融点が高くなり、釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0009】 B_2O_3 の含有量は、15～35%であ

る。15%未満の場合には、釉薬の融点が上昇し、釉面の平滑性が低下するおそれがある。35%を超える場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。

【0010】 Al_2O_3 は、微量添加によって釉薬の耐水性を向上させる効果を発揮し、ガラス成分が水に溶出し変質することを防止する。 Al_2O_3 の含有量は、0~10%である。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。また、 Al_2O_3 の含有量は、2~10%であることが好ましい。2%未満の場合には、ガラスの耐水性を向上させる効果が少なくなるおそれがある。

【0011】 ZnO は焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させる。また、 ZnO は釉薬の線膨張係数の増大を抑制する効果がある。 ZnO の含有量は、0~10%である。10%を超える場合には、釉面の透明性が悪化する。

【0012】請求項2の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 CaO 、 BaO 、及び MgO のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することが好ましい。 BaO 、 CaO 、 MgO は、焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させるからである。

【0013】請求項3の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO 、及び FeO のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することが好ましい。

【0014】 Bi_2O_3 は、釉薬の融点を低くするが、多量に加えると釉面の滑らかさがなくなるおそれがある。 ZrO_2 は、ガラスを安定化させ、線膨張係数を低下させる効果があり、釉薬を施すことによりセラミック強度を上昇させる。その一方、 ZrO_2 を多量に添加すると白濁化する。 TiO_2 、 CeO 、及び FeO は耐候性を上昇させセラミック材料の変色を防止する効果があるが、多量に添加すると釉薬が着色する。

【0015】したがって、これら成分を必要な線膨張係数が得られるように配合することが好ましい。これにより、釉薬中のガラス成分を安定化し、セラミック材料の変色を防止し、さらに釉薬の融点を低くすることができる。

【0016】請求項4の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することが好ましい。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。

【0017】請求項5の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、2~30%の BaO を含有していることが好ましい。 BaO は焼付け時の粘性上昇を抑制する効果が強く、2%以上の添加により釉面が滑らかになる。2%未満の場合には釉薬の粘性が上昇するおそれがある。また、30%を超える場合には、線膨張係数が増大する

おそれがある。

【0018】請求項6の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1~10%の ZrO_2 を含有していることが好ましい。 ZrO_2 は釉薬中のガラスを安定化させ、線膨張係数を低下させる効果がある。そのため、 ZrO_2 を含む釉薬をセラミック材料に施すことによりセラミック強度を上昇させることができる。一方、 ZrO_2 の含有量が1%未満の場合には、釉薬の線膨張係数が高くなるおそれがあり、10%を超える場合には釉薬が白濁化するおそれがある。

【0019】請求項7の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1~25%の Bi_2O_3 を含有していることが好ましい。 Bi_2O_3 は、釉薬の融点を低下させる効果がある。 Bi_2O_3 の含有量が1%未満の場合には、釉薬の融点が高くなるおそれがある。25%を超えると釉面の滑らかさがなくなるおそれがある。

【0020】請求項8の発明のように、上記無鉛釉薬は、 SiO_2 :35~49%、 B_2O_3 :20~35%、 Al_2O_3 :2~10%、 ZnO :0~10%、 BaO :2~25%、 ZrO_2 :1~10%、 Bi_2O_3 :1~15%、 Li_2O 、 Na_2O または K_2O のいずれか1種以上;0~10%の成分を含むことが好ましい。

【0021】 SiO_2 が35%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下しガラス成分が水に溶出し変質するおそれがある。49%を超える場合には、釉薬の融点が上昇し、釉面の平滑性が低下するおそれがある。 B_2O_3 が20%未満の場合には、釉薬の融点が上昇し、釉面の平滑性が低下するおそれがある。35%を超える場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。

【0022】 Al_2O_3 が2%未満の場合には、 Al_2O_3 添加による、釉薬の耐水性を向上させる効果が低下するおそれがある。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。 ZnO が10%を超える場合には、釉面の透明性が低下するおそれがある。

【0023】 BaO が2%未満の場合には、焼き付け時の粘性上昇を抑制する効果が弱くなるおそれがあり、25%を超える場合には、線膨張係数が増大するおそれがある。 ZrO_2 が1%未満の場合には、セラミック強度が低下するおそれがある。10%を超える場合には、釉薬が白濁化するおそれがある。 Bi_2O_3 が1%未満の場合には、釉薬の融点が増大するおそれがある。15%を超える場合には、釉面の滑らかさがなくなるおそれがある。 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のいずれか1種以上の合計含有量が10%を超える場合には、釉薬層の線膨張係数が増大し、また高温時例えば500℃での絶縁抵抗が低下するおそれがある。

【0024】次に、請求項9の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁碍子表面に塗布し焼付けてなることを特徴と

するスパークプラグがある。このスパークプラグは、絶縁碍子表面に本発明による無鉛釉薬を焼付けたものであるため、低温焼付けが可能で、安全に製造できる。また、焼付け後の釉面が平滑である。そのため、プラグキャップの装着性がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から500℃での絶縁抵抗性も確保できる。

【0025】また、無鉛釉薬は、ガラス成分に、カオリン、ベントナイトなどの粘土分や有機バインダーを微量添加して焼付けすることがある。この場合、焼き付け後の無鉛釉薬の組成は、焼き付け前の上記組成と同様であることが好ましい。

【0026】また、絶縁碍子がアルミナからなる場合には、その線膨張係数に近い線膨張係数 $50\sim80\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を持つ釉薬層であれば、ヒビ割れなどの問題がなく焼付けできるが、ガラスは転移点で線膨張係数が急激に大きくなる。したがって、釉薬の $100\sim300^{\circ}\text{C}$ の線膨張係数は、 $50\sim75\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。この範囲を逸脱する場合には、焼付けによって釉薬にヒビ割れが生じるおそれがある。

【0027】また、請求項10の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁碍子の表面に塗布し、900℃以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法がある。この製造方法では、上記の低温焼付け可能な無鉛釉薬を用いて絶縁碍子をコーティングしている。そのため、900℃以下の低温で無鉛釉薬を焼付けることができ、低コストで焼付けを行うことができる。

【0028】また、請求項11の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁碍子の表面に塗布し、絶縁碍子の穴部内に部品を挿入し、これらを加熱して上記無鉛釉薬の焼付けと上記部品の封着とを同時に行うことを特徴とするスパークプラグの製造方法がある。

【0029】本製造方法は、上記低温焼付けが可能な無鉛釉薬を用いた方法である。本製造方法においては、無鉛釉薬の焼付けと封着用ガラス等による上記部品の封着とを同時に行うため、容易にスパークプラグを得ることができる。

【0030】また、請求項12の発明のように、上記絶縁碍子の加熱温度は900℃以下であることが好ましい。これにより、容易かつ低コストでスパークプラグを得ることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態に係る無鉛釉薬及びこれを用いたスパークプラグについて、図1を用いて説明する。表1に示すごとく、無鉛釉薬の原料を所定の割合で配合し、1400℃で溶解させ、冷却し、フレーク状ガラス片を得た。ガラス片をボールミルで平均粒径 $5\sim15\mu\text{m}$ まで湿式粉碎し、粉碎ガラス100重量部に対して、カオリン、ベントナイトなどの粘土分11重量部及び有機バインダー0.4重量部を添加し、釉薬スラリーとした。なお、有機バインダーとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。この釉薬スラリーを、成形焼成後のアルミナ製絶縁碍子表面にスプレーまたはローラーにて塗布した。

【0032】次いで、図1に示すごとく、絶縁碍子1の穴部10に中心電極2を挿入し、封着ガラス3及びレジスタ4を充填し、最後に、端子51を有するステム5を挿入した。次いで、これを850℃に設定した電気炉に入れ、釉薬の焼付け及び中心電極、ステム及びレジスタの封着を同時に行った。その後、焼付け後の絶縁碍子1を、接地電極61を取付けたハウジング6の中に挿入し、かしめ固定した。以上により、スパークプラグ7を得た。

【0033】上記釉薬の組成及び線膨張係数、並びに得られたスパークプラグの絶縁碍子表面の釉薬層の絶縁抵抗及び釉面状況を測定し、その結果を表1に示した。釉面状況は、釉厚 $10\sim70\mu\text{m}$ で透明性があり平滑である場合を○、釉面の透明性が悪く粗面である場合を×と判定した。強度評価は、釉薬を施すことにより碍子単体の強度から30%以上高くなった場合を○、30%未満の場合を×とした。

【0034】同表より、試料4～10(本発明品)の原料からなる釉薬は、線膨張係数が $63.8\sim74.7\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、絶縁抵抗は $100\sim1200\text{M}\Omega$ (500℃)であり、ステム5とハウジング6との絶縁性を確保できた。また、釉面は平滑であり、焼付けが完了していた。また、釉薬を施すことにより碍子単体より強度が向上していた。さらに、点火コイルから高電圧を導くプラグキャップ(図示略)の装着性も良好であった。一方、試料C1～C3、C11、C12(比較品)は釉面が粗面であり、試料C1、C2は絶縁抵抗値が小さかった。C1、C2、C12は、碍子曲げ強度が低かった。

【0035】

【表1】

試料 No.	組成(重量%)										絶縁抵抗 MΩ (500℃)	釉面状況	碍子 曲げ強度
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃		
C1	53.5	17.0	1.0	2.2	1.9	-	10.9	-	13.5	-	-	×	×
C2	49.4	18.5	0.6	4.5	5.5	3.5	7.5	-	10.5	-	-	×	×
C3	49.4	18.5	0.6	2.2	1.2	2.5	7.5	7.6	10.5	-	-	×	○
4	43.0	21.5	-	4.7	1.2	1.6	6.7	18.0	3.3	-	-	○	○
5	43.0	21.5	-	2.7	1.2	3.6	6.7	18.0	3.3	-	-	○	○
6	43.0	23.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	17.0	2.9	-	-	○	○
7	41.0	25.5	-	5.0	2.0	2.0	5.3	15.8	3.4	-	-	○	○
8	38.0	27.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	17.0	2.9	-	-	○	○
9	38.0	28.0	2.0	2.0	2.5	4.0	-	6.5	2.0	6.0	9.0	○	○
10	38.0	28.0	1.0	2.0	2.5	4.0	-	6.5	2.0	3.0	13.0	○	○
C11	38.0	28.0	2.0	2.0	3.0	4.0	-	7.0	2.0	11.0	3.0	×	○
C12	38.5	24.0	2.0	2.0	-	5.3	1.3	4.0	1.4	-	25.0	×	×

(表1)

【0036】以上より、無鉛釉薬は、16~49%のSiO₂と、15~35%のB₂O₃と、0~10%のAl₂O₃と、0~10%のZnOとを含有していることにより、900℃以下の低温での焼付けが可能で、絶縁抵抗も高い釉薬層を形成できることがわかる。また、上記無鉛釉薬が、SiO₂:35~49%、B₂O₃:20~35%、Al₂O₃:2~10%、ZnO:0~10%、BaO:2~25%、ZrO₂:1~10%、Bi₂O₃:1~15%、Li₂O、Na₂OまたはK₂Oのいずれか1種以上;0~10%の成分を含むことにより、さらに良好な測定結果が得られることがわかる。なお、本発明は、上記実施形態に限定されない。

【図面の簡単な説明】

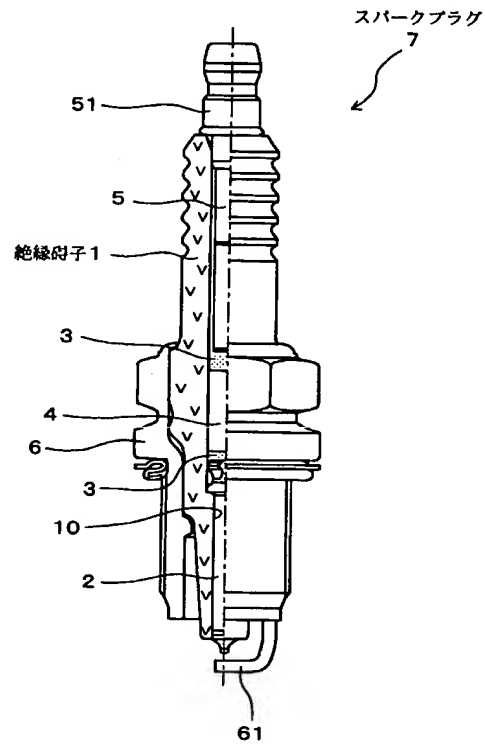
【図1】実施形態例1のスパークプラグの断面図。

【符号の説明】

- 1... 絶縁碍子,
- 10... 穴部,
- 2... 中心電極,
- 3... 封着ガラス,
- 4... レジスタ,
- 5... ステム,
- 6...ハウジング,
- 7... スパークプラグ,

【図1】

(図1)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F 2 3 Q 3/00

H 0 1 T 13/38

21/02

識別記号

6 1 5

F I

F 2 3 Q 3/00

H 0 1 T 13/38

21/02

ターマコード (参考)

6 1 5 Z